

高圧セルを用いた静水圧印加によるポリイミド薄膜の 光吸収・蛍光挙動の変化と分子鎖凝集状態との関係

(東工大院理工) ○脇田 潤史・浦野 裕一・安藤 慎治

ポリイミドにおける分子鎖の凝集状態と紫外・可視光吸収、励起/蛍光スペクトルの関係については、一意的な解釈の難しい実験事実が多く、さまざまな議論が続いている。そこでわれわれは、分子鎖間距離の短縮を引き起こす加圧効果に着目し、ポリイミド薄膜の紫外・可視光吸収スペクトル、励起/蛍光スペクトルを静水圧下で測定した。その結果、加圧により PMDA/ODA 薄膜の CT 性吸収帯 400nm 付近の吸光度が顕著に増加することが判った。また、P2FDA/DCHM の加圧による光吸収、蛍光スペクトルの変化と熱処理による変化は異なるため、熱処理により分子鎖間距離の短縮以外にも、凝集状態の変化が起きていることが示唆された。

[緒言]

Erskine らは PMDA/ODA ポリイミド薄膜に 12 GPa までの静水圧を加えることで、光吸収スペクトルの吸収端が大きく長波長シフトすることを報告し、分子間電荷移動(CT)相互作用が強まるためと解釈している[1]。しかし、彼らの示した結果は、紫外域の吸収の長波長シフトや吸収端の吸光度の増加によっても説明でき、圧力印加によるスペクトル変化については議論の余地がある。

また、長谷川らは PI 薄膜に熱処理を施すことで分子鎖の凝集状態が変化し蛍光波長・強度が変化することを報告している[2]。ここで、熱処理により凝集状態にどのような変化が引き起こされるのかについてはさらに興味を持たれる。静水圧をポリイミド薄膜に印加すれば分子鎖間距離の短縮により凝集状態が稠密化されると考えられることから、熱処理による凝集状態の変化よりも変化がより直接的である。したがって、高静水圧下での光学測定によって凝集状態の変化と光吸収・蛍光スペクトルの関係に対する知見が得られると推測される。

そこで、本報では PI 薄膜(Fig.1)に 400MPa までの静水圧を加え光吸収・蛍光スペクトルを測定し、分子鎖間距離の短縮と光吸収・蛍光スペクトルの関係や熱処理と圧力印加による凝集構造の変化の違いについて検討した。

[実験]

Fig.1 に示した 3 種の PI を石英基板(13mm x 13mm)上にスピコート法を用いて製膜し、PMDA/ODA、*s*-BPDA/PDA は窒素気流下 1.5 時間 350℃で加熱イミド化を行った。また、P2FDA/DCHM は 300℃で加熱イミド化を行った。高静水圧下での紫外・可視光吸収・蛍光測定は分光器 (Hitachi U3500、Hitachi F4500) に取り付けられた高圧光学セル(テラメックス社製)に試料を挿入し、高圧ハンドポンプを用いて 400MPa まで加圧して行った。圧力はひずみゲージにより計測し、圧力媒体には蒸留水を使用した。

[結果と考察]

[PMDA/ODA 薄膜光吸収スペクトルの圧力依存性]

Fig.2 は PMDA/ODA 薄膜における各圧力の 0MPa の光吸収スペクトルに対する差スペクトル、inset は加圧下光吸収スペクトルである。差スペクトルから明らかのように 400nm 付近にピーク

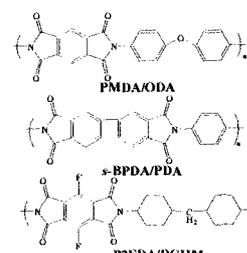


Fig.1 Polyimides

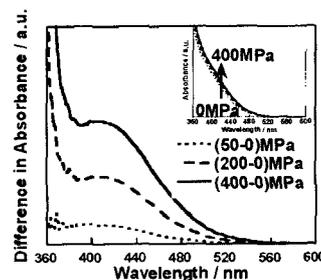


Fig.2 Pressure dependence of difference absorption spectra of PMDA/ODA film.

Inset: Absorption spectra.

が存在した。しかしながら、これまでに PMDA/ODA モデル化合物、PMDA/ODA 薄膜の吸収スペクトルの研究において 350nm-430nm にかけて、CT 吸収性の吸収スペクトルの裾が存在することは報告されていたが、400nm にピークを持つ吸収帯が存在するという報告は無い[3]。ところが、Fig3 に示した光吸収スペクトルの1次微分スペクトルにも400nm 付近にピークが存在している。仮に400nm 付近に吸収帯が何も無く、光吸収スペクトル全体が長波長シフトしていると考え、Gauss 関数を用いたシミュレーションでは1次微分スペクトルに Fig.3 のようなピークは存在しない。また、スペクトルの長波長シフトにより差スペクトルにピークが出現する場合は、加圧に伴って差スペクトルのピークも長波長シフトするはずであるが、観測されたピークはシフトしていない。以上のことから、PMDA/ODA 薄膜には400nm 付近にCT 性吸収帯が存在しており、加圧に伴う CT 相互作用の増加により吸光度が増加したと考えられる。

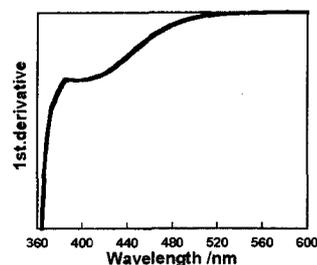


Fig.3 1st.derivative spectrum of absorption spectrum of PMDA/ODA film .

[熱処理と圧力印加の比較]

Fig4 は *s*-BPDA/PDA 薄膜における各圧力の0MPa の光吸収スペクトルに対する差スペクトル、inset は加圧下光吸収スペクトルである。また、Fig5 はその1次微分スペクトルである。差スペクトル、1次微分スペクトルのピーク波長は加圧に伴い長波長シフトしていることから、加圧に伴って *s*-BPDA/PDA 薄膜の光吸収スペクトルが長波長シフトしたと考えられる。つまり、加圧に伴い基底状態と励起状態間の遷移エネルギーが小さくなったと解釈できる。この理由は、加圧に伴い分子鎖間距離が縮まることで双極子-双極子相互作用、双極子-誘起双極子相互作用、誘起双極子-誘起双極子相互作用などの静電的な相互作用が増加するためであると考えられる[4][5]。Fig.6 に *s*-BPDA/PDA 薄膜の励起/蛍光スペクトルを示す。*s*-BPDA/PDA 薄膜の蛍光は、励起 CT 状態から基底状態への電子遷移により生ずることが長谷川らによって報告されている[2]。したがって、蛍光スペクトルが長波長シフトしていることから加圧によって励起 CT 状態と基底状態間の遷移エネルギーが低下することが判った。この原因も光吸収スペクトルの長波長シフトと同じであると考えられる。また、蛍光強度も加圧に伴って減少した。これは、加圧に伴い分子鎖同士が密になり励起エネルギーが発光サイト以外のサイトにエネルギー移動し無輻射失活が増加する濃度消光が増加したためであると考えられる。長谷川らは熱処理によって蛍光強度が増加し、基底状態から励起 CT 状態への遷移による吸収が可能となり、新たな蛍光ピークが出現すると報告している。これらの結果より、圧力による凝集状態の変化と熱処理による凝集状態の変化は異なる現象であることがわかる。圧力印加による凝集状態の変化は分子鎖間距離の短縮が主であるが、熱処理による凝集状態の緻密化は分子鎖間距離の短縮以外にも CT 吸収が強まり CT 蛍光の強度が増加するような変化が起きるものと考えられる。

次に P2FDA/DCHM の光吸収・励起/蛍光スペクトルについて述

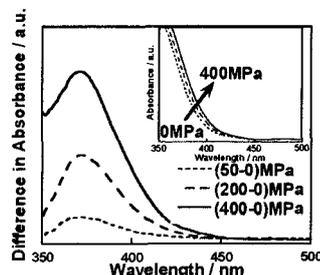


Fig.4 Pressure dependence of difference absorption spectra of *s*-BPDA/PDA film. Inset: Absorption spectra .

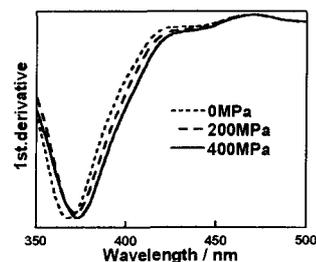


Fig.5 Pressure dependence of 1st.derivative spectra of *s*-BPDA/PDA film.

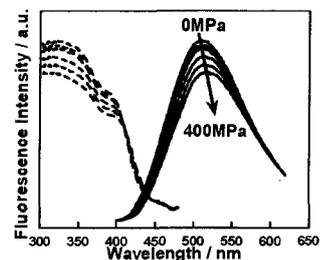


Fig.6 Pressure dependence of emission spectra of *s*-BPDA/PDA film.

べる。P2FDA/DCHM 薄膜の励起/蛍光ピークには3種あることが確認されている[6]。それぞれを(励起ピーク波長/蛍光ピーク波長)のように記し、F1(539nm/588nm)、F2(538nm/715nm)、F3(642nm/716nm)と表記する。これらの蛍光ピークの帰属は、F1は酸二無水物部分の局所的な励起であるLE蛍光、F2はLE遷移状態から励起CT状態への励起エネルギー移動が起き基底状態へ緩和するCT蛍光、F3は基底状態から励起CT状態へ遷移し緩和するCT蛍光であると考えられる[6]。本報でもこの帰属に沿って加圧下の変化について議論していく。

Fig.7、8はP2FDA/DCHM薄膜の加圧下光吸収スペクトル及び差スペクトルである。P2FDA/DCHMの特微的な500nmの光吸収ピークは、加圧に伴いピーク全体が長波長シフトした。また、加圧しても吸光度は増加しなかった。この波長域はF1蛍光の励起ピークに対応していることからLE性の吸収帯であると考えられる。したがって、LE性の吸収帯の場合は、吸光度は変化せず、スペクトルが全体的に長波長シフトすると考えられる。ゆえに、差スペクトルにおいて550nm付近にピークが現れるのは、550nm付近に加圧に伴い吸光度が増加する吸収帯が存在するのではなく、ピークの長波長シフトにより生じたものであると考えられる。この長波長シフトについても静電的引力相互作用の増加による遷移エネルギーの低下が原因であると考えられる。また、Fig.8の差スペクトルには加圧に伴い700nm付近にピークが出現し、Fig.7の光吸収スペクトルにおいても650nm付近を境に加圧によるスペクトルの変化が異なる。われわれは、この波長域がF3蛍光の励起ピークに対応することからCT性の吸収帯と帰属している[6]。したがって、Fig.7、8において650nm以上に見られる加圧に伴うスペクトル変化は、PMDA/ODA薄膜と同様、加圧に伴い700nm付近のCT相互作用が強まり、吸光度が増加したためであると考えられる。

しかし、脂環式ジアミンを用いた半芳香族ポリイミドは一般的にCT相互作用が弱いとされておりCT性の吸収帯の存在はこれまでに報告されていない。ところが、量子化学計算を用いて吸収スペクトルを計算すると、脂環式ジアミンを用いた半芳香族ポリイミドのモデル化合物においてもジアミン部に局在化する電子軌道から酸二無水物部分に局在化する電子軌道への電子励起が起こるといった結果が得られた。したがって、上記のように、P2FDA/DCHMの吸収端がCT性吸収帯であると帰属することは妥当性があると考えられる。

P2FDA/DCHM薄膜の加圧下励起/蛍光スペクトルをFig.9に示す。これらから明らかなように加圧にともなって励起/蛍光スペクトルが長波長シフトした。F1は励起LE状態からの蛍光と考えられているため、加圧により励起LE状態の遷移エネルギーが低下したことが分かる。F2、F3は励起CT状態からの蛍光と考えられているため、s-BPDA/PDAと同様、励起CT状態も遷移エネルギーが低下したことが判る。このように励起状態の種類によらず蛍光ピークが圧力印加によって長波長シフトし、その原因は加圧に伴う分子間静電的引力相互作用の増加による遷移エネルギーの低下であると考えられる。また、蛍光強度も励起状態の種類に

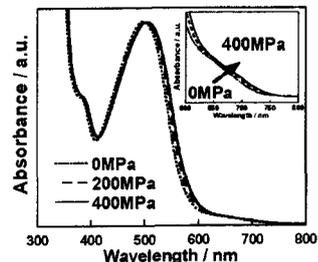


Fig.7 Pressure dependence of absorption spectra of P2FDA/DCHM film.

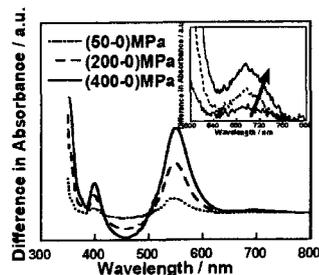


Fig.8 Pressure dependence of difference absorption spectra of P2FDA/DCHM film.

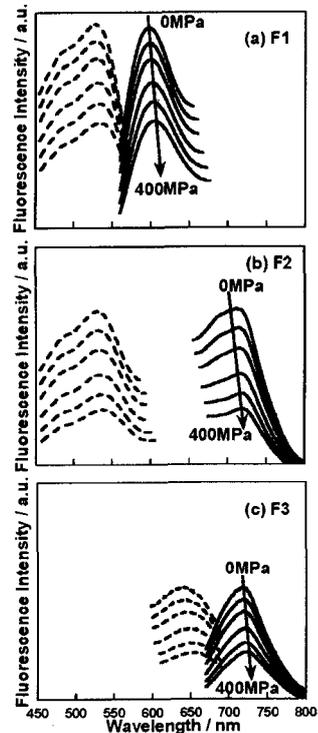


Fig.9 Pressure dependence of emission spectra of P2FDA/DCHM film (a)F1 (b)F2 (c) F3.

よらず、加圧にともなって減少することが観測された。この原因も加圧に伴う濃度消光の増加が原因であると考えられ、濃度消光は励起状態の違いによらないことが判った。

以上のように、蛍光スペクトルにおいては、加圧にともなう励起 CT 状態と基底状態間の遷移エネルギーの低下が見られたが、光吸収スペクトルでは顕著な変化が見られなかった。これは、蛍光測定は光吸収スペクトルより感度が非常に高いため、400MPa 程度の圧力では変化が小さく光吸収スペクトルでは検知できない長波長シフトを検知できたためであると考えられる。つまり、CT 性吸収帯でも遷移エネルギーの低下は起きるのだが 400MPa 程度ではスペクトルの長波長シフトは小さく、吸光度の増加によりスペクトルの変化が起きたと考えられる。

最後に、異なる最高イミド化温度で調製した P2FDA/DCHM 薄膜の蛍光スペクトルを Fig 10 に示す。F1 蛍光は、熱処理温度の上昇にともない蛍光波長は変化せずに蛍光強度が減少した。また、F2、F3 蛍光は、熱処理温度の上昇にともない蛍光ピークが長波長シフトするとともに、蛍光強度が増加した。つまり、熱処理においては、加圧のように励起状態の違いによらず一様な効果が得られる凝集状態の変化が起きるのではなく、熱処理温度が高いほど CT 蛍光の量子収率が上昇するような凝集状態に変化すると考えられる。結果として、加圧処理と熱処理による凝集状態の変化は相互に異なると考えられる。

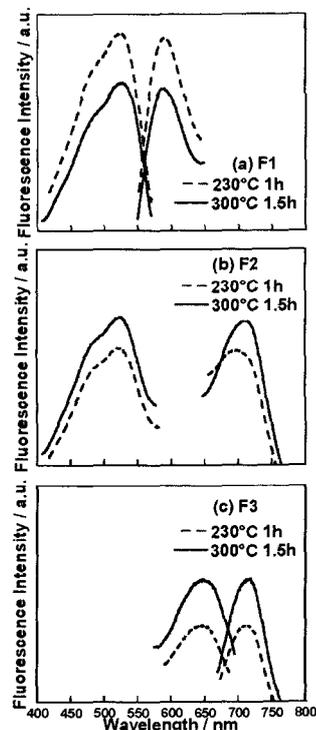


Fig.10 Heat treatment temperature dependence of emission spectra of P2FDA/DCHM film (a)F1, (b)F2, (c)F3 .

【結 論】

本研究ではポリイミド薄膜の光吸収、励起/蛍光スペクトルを静水圧下で測定した。PMDA/ODA 薄膜の吸収端に存在する CT 性吸収帯は加圧により吸光度が増加したことから、圧力印加により CT 相互作用が強まったと考えられる。また、P2FDA/DCHM の吸収端に存在する CT 性吸収帯においても加圧に伴う吸光度の増加が確認されたため、400MPa 程度の圧力範囲においては CT 性吸収帯では吸光度の増加がおもに観測されることが判った。また、s-BPDA/PDA、P2FDA/DCHM の加圧による励起/蛍光スペクトルの変化は、熱処理の違いによるスペクトル変化とは異なるため、加圧に伴う凝集状態の変化と熱処理の違いによる凝集状態の変化は異なると考えられる。そして、今回用いたポリイミドに関しては、分子鎖間距離の短縮による凝集状態の稠密化によって、LE 性光吸収ピーク・蛍光ピークは長波長シフトし蛍光強度は減少することが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] D.Erskine, P.Y.Yu, S.C.Freilich, *J.Polym.Sci., PartC, Polym. Lett.*, **26**, 465 (1988).
- [2] M.Hasegawa, M.Kochi, I.Mita, R.Yokota, *Eur.Polym.J.*, **25**, 349 (1989).
- [3] H.Ishida, et al., *Macromolecules*, **13**, 826 (1980).
- [4] Indrek Renge, *J.Phys.Chem.A*, **104**, 3869 (2000).
- [5] N.GBarkhshiev, O.P.Girin, I.V.Piterskaya, *Opt.Spectrosc.*, **24**, 483 (1968).
- [6] 浦野裕一, 安藤慎治, ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩 2004, p.132-p.135.